

L1 ANSWER 7 OF 7 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

Full
Text

PI JP 63286405 A 19881124 (198902)* 4 <-
 JP 07068298 B2 19950726 (199534) 4 C08F006-10
 TI Purificn. of water-soluble cationic polymer - by electrodialysing through
 ion-exchange membranes, etc..
 PA (NREN) NIPPON RENSUI KK; (NITO) NITTO BOSEKI CO LTD
 AN 1989-011158 [02] WPINDEX
 AB JP 63286405 A UPAB: 19930923

An aq. soln. of water-soluble cationic polymer prepd. by soln.
 polymerising a cationic monomer is electrodialysed through ion-exchange
 membrane to remove impurities comprising mainly the unreacted cationic
 monomer.

The water-soluble cationic polymer is e.g. polyallylamine prepd. by
 polymerising monoallylamine, polyallylamine hydrochloride or
 -hydrobromide, prepd. by copolymerising monoallylamine salt,
 polyallylamine cross-linked with alpha,beta-epoxy-gamma-haloalkane,
 polyallylamine copolymer with diallyl amine hydrochloride or
 triallylamine hydrochloride, polydimethylaminoethyl methacrylamide,
 polydiethylaminopropyl (meth)acrylate, polydimethyldiallyl ammonium
 chloride, polyvinyl pyridine or polyaminostyrene. The electrodialysis is
 carried out in a cell comprising a number of dilution compartments and
 concn. compartments each partitioned alternatively by cation exchange
 membranes (e.g. CMV available from ASAG) and anion exchange membranes
 (e.g. AMV available from ASAG) and electrode compartments arranged at
 both ends of the cell. The starting soln. is recycled through the
 dilution compartments in parallel from and to a starting soln. tank. The
 dialysed soln. is recycled through the concn. compartments in parallel
 from and to a dialysed soln. tank.

USE/ADVANTAGE - The purificn. reduces the amt. of unreacted monomer
 to a concn. of 0.1-0.3, easily and economically. The polymerisation may
 be stopped at step to isolate the unreacted monomer which is recycled to
 the polymerisation step.

0/1

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 7-68298

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)7月26日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/10	M F K			
B 0 1 D 61/44	5 0 0	6953-4 D		
C 0 8 F 26/02	M N L			

発明の数 1

(全 4 頁)

<p>(21) 出願番号 特願昭62-122853</p> <p>(22) 出願日 昭和62年(1987)5月20日</p> <p>(65) 公開番号 特開昭63-286405</p> <p>(43) 公開日 昭和63年(1988)11月24日</p>	<p>(71) 出願人 999999999 日東紡績株式会社 福島県福島市郷野目字東1番地</p> <p>(71) 出願人 999999999 日本錬水株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号</p> <p>(72) 発明者 林 郁夫 福島県郡山市富久山町久保田愛宕55-10</p> <p>(72) 発明者 武藤 哲郎 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 日本錬水株式会社内</p> <p>(74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)</p> <p>審査官 谷口 浩行</p> <p>(56) 参考文献 特開昭60-115935 (J P, A) 特開昭61-44188 (J P, A)</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 カチオン性水溶性重合体の精製方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノアリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、N-アルキル置換ジアリルアミン類及びそれらの塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオン性の単量体を溶液重合させて得られたカチオン性水溶性重合体水溶液を、イオン交換膜電気透析に付し未反応の単量体を主成分とする不純物を除去することにより精製することを特徴とするカチオン性水溶性重合体の精製方法。

【発明の詳細な説明】

(I) 産業上の利用分野

本発明は、溶液重合反応で得られたカチオン性の水溶性重合体の水溶液中に含まれる未反応の単量体を主成分とする不純物を、イオン交換膜電気透析法を用いることにより除去して、カチオン性水溶性重合体を精製する方

2

法に関するものである。

(II) 従来の技術

例えばモノアリルアミンなどのカチオン性単量体を水中で溶液重合させてポリアリルアミンなどを製造する場合には、原料であるカチオン性単量体を無機又は有機酸の塩として重合させる場合が一般的である。そのため、重合反応後の水溶性重合体水溶液中には、未重合の単量体の無機あるいは有機酸の塩を主成分とする不純物が残存する。このような不純物を含有する重合体を原料として

10 各種の誘導体を製造する場合には、純度の低下により誘導体の収率低下の要因となるため、できるだけこれら不純物を除去した高純度の重合体が要求されている。ところが、この未反応の単量体を主成分とする不純物は一般に毒性が強いため、製品重合体の取扱いには注意を要し、特に、これら重合体を加熱する必要がある場合に

は、単量体が蒸発する危険があり、その取扱いは極めて煩雑である。

従来、この未反応の単量体を主成分とする不純物を除去する方法としては、重合反応後、無機又は有機の塩基で該不純物を含む高分子重合体溶液を中和し、残留するカチオン性単量体を揮発可能な遊離の状態に変化させた後、蒸発等により残留単量体を主成分とする不純物を除去する方法がある。この方法は、多量の中和剤を必要とし、かつ、重合した重合体の熱変性の危険、さらには、有毒な単量体の蒸発により作業環境が悪化するため、安全対策を十分に講ずる必要があるなどの欠点があつた。別法としては、重合反応溶液中の重合体だけを沈澱させる再沈澱溶媒を用いて重合体を沈澱させ、溶媒中に溶解している単量体を主成分とする不純物を分離する方法もあるが、溶媒の再回収や沈澱の濾過を行なう必要があり、操作が煩雑となり、多大の運転経費を要するなどの欠点があつた。さらに、近年、逆浸透膜や限外濾過膜を用いて低分子重合体とともに不純物を透過除去する方法や分子の大きさでふり分けるゲル濾過法による分離も研究されているが、重合体濃度を下げる必要があつた

り、装置規模が非常に大きくなつたりするために、工業的には実用化が、いまだ検討段階である。また、以上の如き単量体を除去する方法とは別に、原料である単量体を重合反応後に残存させない方法として、重合時間を長くしたり、重合開始剤や触媒の量を多くしたり、反応を完結させるために高温・高圧をかけて反応させる等の操作を行なうことも提案されている。しかしながら、これらの方法も、その操作自体が煩雑で多大な費用を要するという欠点がある。

(III) 発明が解決しようとする問題点

本発明は単量体を溶液重合して得られるカチオン性水溶性重合体の水溶液中に残留する単量体を主成分とする不純物を除去せしめるにあたり、従来技術の欠点、即ち、中和剤、溶媒などの副資材を必要とすること、および蒸発、溶媒回収、沈澱濾過の煩雑な操作を必要とすること、さらに、高温で処理する場合に単量体の蒸発により操業の安全性が心配されること等の問題点を一挙に解決しようとするものである。また、単量体が反応後にも残存しないようにする従来技術の方法における不経済性を解消すべく反応を経済的な範囲で終了させ、残留単量体を極めて簡単な方法により分離除去回収し、しかも分離回収した残留単量体は原料として再利用することを目的とするものである。

(IV) 問題点を解決するための手段

本発明は、これまで一般的にはイオン性の重合体水溶液をイオン交換膜と接触させると重合体が膜面に付着し、膜汚染が起こればと考えられていたために使用されなかつたイオン交換膜電気透析法を特にカチオン性の水溶性重合体水溶液中の未反応単量体を主成分とする不純物の除去に用いることにより、前記した問題点を解決し、カチ

オン性水溶性重合体を工業的に極めて有利に精製するものである。

即ち、本発明は、カチオン性の単量体を溶液重合させて得られたカチオン性水溶性重合体水溶液を、イオン交換膜電気透析に付し未反応の単量体を主成分とする不純物を除去することにより精製することを特徴とするカチオン性水溶性重合体の精製方法である。

本発明の精製方法を用いるカチオン性水溶性重合体としては、カチオン性単量体を溶液重合して得られる、水に溶解しているカチオン性の重合体で未反応の単量体を主成分とする不純物を含む重合体水溶液である。これら重合体及び単量体とも酸塩を形成しているもの、あるいはこれらの酸塩が完全又は部分中和されているものは、全て本発明を用いることが出来る。

かかるカチオン性の水溶性重合体としては、モノアリルアミンを重合させて得られるポリアリルアミン、あるいはモノアリルアミンの酸塩を重合させて得られるポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミン臭化水素酸塩等のポリアリルアミンの同族体に関するものは全て本発明に言うカチオン性の水溶性重合体である。また、これらの完全又は、部分中和したものにも本発明を採用することが出来る。さらに、 α 、 β -エポキシ- γ -ハロアルカン等の架橋剤を用いたポリアリルアミンの架橋重合体、また、ジアリルアミン塩酸塩やトリアリルアミン塩酸塩との共重合体、ポリジメチルアミノエチルメタアクリルアミドのようなポリN-アルキル置換(メタ)アクリルアミド類、ポリジエチルアミノプロピルアクリレートのようなポリN-アルキル置換(メタ)アクリル酸エステル類、ジメチルジアリルアンモニウムクロライドのようなN-アルキル置換ジアリルアミン類、ポリビニルピリジン、ポリアミノスチレン等のカチオン性の水溶性重合体の単独重合体、又は共重合体にも本発明を用いることが出来る。

本発明のイオン交換膜電気透析法による精製方法の実施態様を第1図により説明する。電槽9は、陽イオン交換膜Cと陰イオン交換膜Aとが交互に並行に配列され、膜により区画された希釈室3、濃縮室4および電極室5より成立しており、電槽9の両端の電極室5には、それぞれ陽極と陰極の電極板6が設備されている。原液槽1に投入された未反応単量体を含むカチオン性の水溶性重合体水溶液は、ポンプP₁により電槽9の希釈室3に送られる。ここで、未反応単量体は陽イオン交換膜Cを通して濃縮室4へ移動し、未反応単量体あるいは重合体と塩を構成している無機又は、有機の酸は陰イオン交換膜Aを通過し濃縮室4へ移動する。この時、カチオン性の水溶性重合体は陽イオン交換膜Cにより遮断され、希釈室3には未反応単量体が除去された水溶性重合体があるまま残留する。一方、濃縮液槽2及び電極室5には、濃縮液たる電解液が投入され1~2%のNaCl溶液又は、Na₂SO₄溶液等が一般的に用いられるが、これらに限定されず電

解質溶液であればいずれを用いてもよい。この濃縮液はポンプ P_2 により濃縮室4へ送られる。通常カチオン性の重合体溶液には固形分ベースで数パーセントから十数パーセントの未反応単量体が含まれているがこの原液、濃縮液、及び電極液をそれぞれ、希釈室、濃縮室、電極室へ循環させ、電極板6に直流電圧を印加することにより、原液槽1に投入された未反応単量体を含む重合体水溶液からは、徐々に未反応単量体が透析除去され、濃縮液中に透析された未反応単量体は濃縮液槽2に濃縮されることにより、ついには、原液槽1には精製された重合体水溶液が、濃縮液槽2には未反応単量体が濃縮貯蔵されることになる。かくして、未反応単量体が除去された精製水溶性重合体を得ることができる。

なお、本発明に用いられる陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜は一般的なイオン交換膜（例えば旭硝子社製CMV、AMV等）でよく、特殊なイオン交換膜を用いる必要はあえてない。またこれらのイオン交換膜を装着させる電気透析槽も、市販されているものでよく、膜間隔、室数、室内透過等を特別に設定してやる必要はない。

(V) 作用及び効果

このようにカチオン性の水溶性重合体の水溶液を電気透析処理を行なうことにより、溶液中に含まれていた固形分ベースで数パーセントから数十パーセントの未反応の単量体は、0.1パーセントから0.3パーセント程度にまで除去することが出来る。これにより、これまで一般的に用いられてきた重合反応水溶液を中和し、単量体を遊離の状態にして蒸発除去する必要がなくなつたので、本発明の精製方法の場合には、単量体に熱をかけることがないので有毒ガスが蒸発することがなく安全性が増し、かつ、極めて簡便な処理で単量体を除去出来るようになった。また、中和剤や溶媒等の副資材も用いる必要がなくなつた。未反応単量体は、電気透析槽の濃縮室側に単独で移動するので回収し、原料として再利用出来る等の数々の効果を本発明は生み出した。さらに、これまでのように、未反応単量体を残存させないように重合率を高めるために極端な努力をする必要もなく、未反応単量体が残存する経済的なところで重合反応を停止し、本発明の処理を行なえばよい。

(VI) 実施例

以下、本発明の代表的実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例-1

電気透析装置として旭硝子製-DU-0b槽を用い、この中に、同じく旭硝子製の陽イオン交換膜CMVと陰イオン交換膜AMV各11枚を第1図のように配列して希釈室3、濃縮室4及び電極室5を設け、更に原液槽1、濃縮液槽2、循環ポンプ P_1 、 P_2 を設置した。イオン交換膜の有効膜面積は $0.188m^2$ である。

- 10 原液槽1には原液として、ポリアリルアミン塩酸塩（重量平均分子量10,000、残留単量体濃度は固形分ベースで9.93重量パーセント）の10%水溶液3,000グラムを仕込んだ。また濃縮液槽2と電極室5には1%NaCl溶液2000グラムを各々仕込んだ。これらの液を各々150~160l/Hrの流量で循環しながら、電極間に16-17ボルトの直流電圧を印加したところ、1.5時間後に、原液中の残留単量体は固形分ベースで0.3%であり、pHは9.6となつた。なお、分析はガスクロマトグラフ法で行なつた。

実施例-2

- 20 電気透析装置、イオン交換膜、付属設備、運転条件等は実施例-1と全く同様にし、原液として、アリルアミン塩酸塩とジアリルアミン塩酸塩を4対1のモル比で、共重合させたものの3%溶液（単量体は固形分ベースで6.8パーセントを含む）を用いて、電気透析試験を行なつたところ、単量体は0.09パーセントまで除去することが出来た。

実施例-3

- 30 実施例1と同じ装置で、原液としてポリジメチルジアリルアンモニウムクロリドのポリマーの5%水溶液（単量体として、固形分換算で3.5%を含む）を用いて電気透析試験を行つたところ単量体は0.3%まで除去できた。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の精製方法に用いる電気透析装置の概略図である。

1:原液槽、2:濃縮液槽、3:希釈室、4:濃縮室、5:電極室、6:電極板、7:濃縮液経路、8:濃縮液経路、9:電槽、 P_1 、 P_2 :ポンプ、A:陰イオン交換膜、C:陽イオン交換膜。

【第1図】

